



優先権主張
ドイツ連邦共和国 1974年3月29日

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-130816

④ 公開日 昭50.(1975) 10.16

② 特願昭 50-37026

② 出願日 昭50.(1975) 3.28

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6258 47

⑤ 日本分類

23 A3

⑥ Int.Cl²

C09B 47/10

(B) 特 許 願 (後記号なし)

昭和50年3月29日

特許庁長官 齋藤英雄殿

1. 発明の名称 ポリクロールポリブROM銅フタロシアニ
ンの製法

2. 発明者

住所 ドイツ連邦共和国6901ウイルヘルムスフェ

氏名 ルト・プファルワルトブリック5

ウオルフカング・フアビアン (外1名)

3. 特許出願人

住所

ドイツ連邦共和国6700ルーデウィツヒスハ

氏名 -フエン・カール・ボツシユーストラ-セ38

(名称) (908) バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代表者 クルト・フォン・ギュンネル

同 カール・フリードリッヒ・バングルト

国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町24番地 双葉ビル

氏名 弁護士(6404) 小林正雄

〒105

電話(591) 0914番

5. 添付書類の目録

(1) 明細書

(2) 図面

(3) 願書、願本

(4) 委任状及び訳文

(5) 優先権証明書及び訳文

特許庁
50.3.28
出願日

方式
審査

明 細 書

発明の名称

ポリクロールポリブROM銅フタロシアニ

の製法

特許請求の範囲

塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの溶融物に、110～170℃において塩素の同時導入下に銅フタロシアニン、塩化アルミニウム及び臭化ナトリウムからの粉末状混合物を加え、続いて塩素の導入によりハロゲン化を終わりでなうことを特徴とする、銅フタロシアニンを含有する塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの溶融物を90～180℃の温度において塩素を用いて処理することによる、ポリクロールポリブROM銅フタロシアニンの製法。

発明の詳細な説明

本発明は、銅フタロシアニンを含有する塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により

塩化ナトリウムからの溶融物を塩素を用いて処理することによる、ポリクロールポリブROM銅フタロシアニンの製法に関する。

塩素及び臭素によりポリ置換された銅フタロシアニン(以下ポリクロールブROM銅フタロシアニンと呼ぶ)は、技術水準の方法(英国特許オ925266号、同オ932943号及び同オ933242号明細書参照)によれば、銅フタロシアニンを含有する塩化アルミニウム、塩化ナトリウム及び臭化ナトリウムからの溶融物に塩素を導入することによつて得られる。この際所望の色調もしくはハロゲン銅フタロシアニジ中の塩素対臭素の所望の比が得られるまで塩素が導入される。技術水準の方法は種々の欠点、たとえば低い空時収量又は各仕込みにおけるハロゲン化生成物の品質が異なる欠点を有する。たとえば供給される塩素の量は臭素の大きな損失を避けるため注意深く加えられることを必要とし、これによりハロゲン化時間が延長され、そして反応生成物の品質を悪化させる。技術水準の方法によれば特に達成可能な色濃度に関し

て著しく変化する品質のハロゲン化生成物が得られ、従つてこの生成物は考慮されるすべての⁴ 顔料仕上げ法に同様に好適であるとは言えない。仕上げ法とは、粗顔料を着色上の使用にとつて有利でかつ濃色である顔料形態に変える処理方法を意味する。

特に技術水準の方法によれば、14～16個のハロゲン原子を有し少なくとも7個の臭素原子を有するポリハロゲン銅フタロシアニンを製造することはきわめて困難である。すなわち英国特許オ925266号明細書の実施例I～VIに記載の方法によればポリハロゲン化された反応生成物が得られるが、熔融物中でナトリウム又はカリウムの臭化物の形で存在する臭素が一定の割合で取り入れられることは、反応混合物への塩素の添加をきわめて緩慢に行なう場合に限つて生ずる。これにより、工業的な仕込みにおいてはきわめて長い反応時間を必要とする結果になる。たとえば英国特許オ925266号明細書の実施例VIによるハロゲン化においては(この際「部」はkgに読みかえる)、同明細書

中の指示に反して少なくとも70時間を必要とする。この方法によつて得られる顔料は、公知方法(たとえばドイツ特許オ1242180号明細書又は米国特許オ3750750号明細書参照)により顔料形態に変えることがきわめて困難であるか、又は不可能である。さらに多くの臭素原子をフタロシアニン分子中に入れることは、元素状の臭素を追加的に使用することによつてのみ達成される。この場合に限り、67重量%までの臭素を含有し、銅フタロシアニン1モルにつき臭素原子15個に相当するポリクロロブROM銅フタロシアニンが得られる。

英国特許オ933242号明細書によれば、塩化アルミニウム-臭化ナトリウム-塩化ナトリウム熔融物中で塩素を用いるほか他の酸化剤も用いて銅フタロシアニンの過ハロゲン化を達成できることが知られている。しかしこの方法によつて達せられる銅フタロシアニン中への臭素原子の取入れは、英国特許オ925266号明細書に記載の方法によつて達成しうる臭素化度に達しない。またこの方法は種々の組成のポ

リクロロブROM銅フタロシアニンを与える。

再現性及び空時収量を改善するため、英国特許オ932943号明細書の指示によれば、液体臭素及び液状もしくはガス状の臭素と塩素ガスとからの混合物を用いて操作する。この方法によれば塩化アルミニウムは節約されるが、このためにはハロゲン特に臭素のより高い過剰を必要とする。英国特許オ925266号及び同オ933242号明細書による方法に比して、実施例3の指示によれば臭素30%及び塩素約100%の過剰を必要とし、しかも実施例1によれば臭素100%の過剰を必要とする。

技術水準の方法の重大な欠点は、反応条件下特にハロゲン化の開始時における出発化合物及び部分的にハロゲン化された出発化合物の不安定性である。この際銅フタロシアニン中の銅の一部がアルミニウムによつて置き換えられ、従つてポリハロゲン化された銅-及びアルミニウムフタロシアニンの混合物が得られる。この混合物から製造された顔料形態は色濃度もしくは生産性において本質的に劣り、そして純粋なポ

リハロゲン銅フタロシアニンから得られるものに比して濁っている。このポリハロゲン化された銅-アルミニウムフタロシアニン混合物のさらに他の欠点は、これを用いて着色されたワニスが純粋なポリハロゲン銅フタロシアニンを用いて着色されたものに比して劣つた耐候性を示すことである。

本発明の目的は、良好な空時収量で高度かつ不変の着色上及び使用技術上の特性を有するポリクロロブROM銅フタロシアニンを与える、ポリクロロブROM銅フタロシアニンの工業的製法を見出すことにある。

本発明者らは、塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの熔融物に、100～170℃において塩素の同時導入下に銅フタロシアニン、塩化アルミニウム及び臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの粉末状混合物を加え、続いて塩素の導入によりハロゲン化を終りまで行なうとき、銅フタロシアニンを含有する塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウム

からの熔融物を90~180℃の温度において塩素を用いて処理することにより、きわめて経済的な手段により高度かつ不変の品質において、ポリクロールポリブROM銅フタロシアニンが得られることを見出した。

本発明方法によればポリクロールポリブROM銅フタロシアニンが高い空時収量及び~~きわめて~~^均一な高い品質において得られる。この反応生成物は純粋な顔料の高い含有率を有する。ハロゲン化時間は本発明方法においては技術水準の方法において必要な時間の約30~40%にすぎない。

本発明方法は通常、ハロゲン化に必要な塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの混合物の全量の40~80重量%を反応容器にあらかじめ装入し、そして溶解~~するよう~~にして行なわれる。次いで110~170℃の温度において塩素の同時導入下に銅フタロシアニン、残りの塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの混合物を加える。すべてを加え終つたのち、反応生成物中に塩素対臭素の所望の比が存

在^{終了}するようになるまで塩素を導入する。~~終了に~~達したのち塩酸を加えた水中に反応混合物を加えると、反応生成物が沈殿する。単離は公知の手段に従つて行なわれる。

塩化アルミニウム対臭素化ナトリウムの比は、1:100~1:100においてなお良好に攪拌しうる熔融物を得るためには一般に塩化アルミニウム1重量部につき臭化ナトリウム0.2~0.4重量部である。場合により熔融物にはすでに塩素の導入前にさらに塩化ナトリウムを加えてもよい。

熔融物を形成する成分の量は反応生成物中の塩素対臭素の所望の比に依存し、銅フタロシアニン1モルにつきハロゲン原子14~16個のハロゲン化度における生成物の着色性は、取り入れられた塩素原子対臭素原子の比により意図的に調節することができる。すなわち臭素含量を高める~~と~~より多く黄色を帯びた緑色の方向への色調の移行を生ずる。

通常は銅フタロシアニンに対し4~20倍量、好ましくは6~10倍量の塩化アルミニウム及

び臭化ナトリウムが用いられる。一般にこの量の40~80重量%、好ましくは60~70重量%をあらかじめ装入し、そして加熱により溶解する。次いでこの熔融物に90~170℃、好ましくは110~140℃において銅フタロシアニンを残りの塩化アルミニウム及び臭化ナトリウムと一緒に混合物の形で、塩素の同時導入下に加える。この添加は一般に1~3時間で行なわれる。

銅フタロシアニン、塩化アルミニウム及び臭化ナトリウムからの混合物を加え終つたのち、銅フタロシアニン中の塩素対臭素の所望の比が得られるまで熔融物中にさらに塩素を導入する。好ましくはハロゲン化生成物中の塩素対臭素の比を考慮することなく、廃ガス中に激しく臭素蒸気が出て来るまで熔融物に塩素を導入するように操作^する。この場合に仕上げ処理ののち特に良好な品質及び純粋な顔料の高い含有率を有する顔料が得られる。

塩素対臭素の所望の比に達した場合には熔融物を有利にはできるだけ速やかに、塩酸を加え

た水中に加えてポリクロールポリブROM銅フタロシアニンを沈殿させる。反応生成物の単離は公知の手段によつて行なわれる。

本発明方法によればポリクロールポリブROM銅フタロシアニンを高い空時収量において製造することができる。すなわち約13個の臭素原子を有するポリクロールポリブROM銅フタロシアニンを、技術水準の方法により必要とされる時間のわずかに30~40%の時間で製造することができる。同時に本発明による反応生成物は明らかに純粋な顔料の高められた含有率、すなわち技術水準の方法による生成物における85~95重量%に比して95重量%以上の含有率を示す。本発明方法によつて得られたポリクロールポリブROM銅フタロシアニンのさらに他の利点は、すべての^{顔料}仕上げ法に適し、かつこれにより濃色な顔料形態に変えることができる点である。

下記実施例中の部及び%は重量に関する。

実施例 1

AlCl₃ 600部及びNaBr 240部を混合し、そして90~160℃において溶解~~さ~~^する。毎

時15部の塩素を導入する間に、 AlCl_3 400部、 NaBr 120部及び銅フタロシアニン130部からの混合物を1〜3時間にほぼ同じ割合で加える。わずかな臭素蒸気が消失したならば塩素の供給を毎時30部に高め、この際温度は160℃まで上昇してもよく、そして顕著な臭素蒸気を生ずるまで塩素を導入する。反応混合物は10倍量の水の中で沈殿させ、そして仕上げ処理する。塩素8.6%及び臭素5.7%を含有する粗顔料365部が得られ、そしてこれは硫酸中ならびに有機溶剤中で価値の高い顔料に仕上げることができる。

乾燥し、そして10倍量の硫酸から溶解再沈殿させた試料(実施例3(c)参照)のアルミニウム含量は0.09%であり、純顔料含有率は97%である。

実施例2

実施例1と同様に操作し、ただし溶融物を銅フタロシアニン、塩化アルミニウム及び臭化ナトリウムからの混合物及び塩素の添加前に120℃に冷却し、そして反応の進行中に温度を最

高170℃に上昇させる。仕上げ処理ののち塩素6.2%及び臭素6.1%を含有する粗顔料374部が得られる。この粗顔料は有機溶剤を用いて処理することにより価値ある顔料形態に変えることができる。純顔料含有率は97%である。

実施例3

(a) AlCl_3 600部、 NaCl 60部及び NaBr 130部を混合し、そして90〜160℃において溶融させる。毎時15部の塩素を導入する間に、 AlCl_3 400部、 NaBr 200部及び銅フタロシアニン200部からの混合物を1〜3時間に一様に加える。最初に生ずるわずかな臭素蒸気が消失したならば塩素の供給を毎時30部に高め、そして顕著な臭素蒸気を生ずるまで塩素化を行なう。この際温度は170℃まで上昇する。反応混合物を10倍量の水に加えることにより沈殿させ、そして常法により仕上げ処理すると Cl 22.2%及び Br 3.9%を含有する粗顔料486部が得られる。この粗顔料は硫酸中ならびに有機溶剤中で価値ある顔料に仕上げる^{2.5倍}ことができる。純顔料含有率は97%である。

(b) 得られた水で湿った粗顔料の試料をドイツ特許オ1242180号明細書^(顔料化)実施例1の指示により100℃において3時間^(顔料化)処理し、そして常法により仕上げ処理する。

英国特許オ925266号明細書実施例IVにより得られた粗顔料の水で湿った試料も前記と同様に処理し、そして仕上げ処理する。

得られた粉末顔料を溶剤不含の焼付けワニス中で特定の色濃度(標準の色濃度の1/9)において色彩上の試験を行ない、そして互いに比較する。この際粉末顔料の各試料を粉碎基体S100(シカゴ、ラウター・ケミカルズ社製)の中で、三本ロール装置上で粉碎する。こうして製造された着色物の色彩上の評価はFIAFプログラム(「フアルベ・ウント・ラツケ」75巻、854〜862頁、1969年参照)に従つて、DIN 6164の規格による着色の色調及び飽和度を示すことにより行なわれる。DIN 53235の規格による1/9 RTにおける色濃度をFIAFプログラムに従つてAV数により示す。この試験の結果は下記の表に示すとおりである。

	AV数	FE	T	S	DH
実施例3	30.70	100	20.46	4.89	38
英国特許オ925266号明細書実施例IV	2442	125.5	20.49	4.91	23

FE = 色当量、T = 色調、S = 色飽和度、DH = 分散硬さ

分散硬さは顔料の分散可能性の尺度であつて、大きな数値は小さな数値に比してより容易な分散可能性を意味する。

従つて本発明方法によつて得られる顔料は技術水準によつて得られる顔料に比して25.5色当量だけ生産性が高く、あるいは百分率で示すと22%だけ濃色であり、そして實際上同じ色調及び同じ色飽和度において、分散硬さは3.8^(方法)であつて、23の分散硬さを有する技術水準に^{3.6倍}よつて得られた顔料に比してほとんど2倍の良好な分散可能性を有する。

(c) 顔料の純度は次ぎの方法により測定される。得られた反応生成物(a)の乾燥試料及び英国特許オ925266号明細書実施例IVによつて得られた顔料の乾燥試料を、10倍量の96%硫酸中

で16時間室温において攪拌する。懸濁液を10倍量の水に加え、顔料を吸引し、中性~~な~~かつ塩類不含となるまで洗浄して乾燥する。次いで試料中のアルミニウム及び銅の含量を測定する。

	Al (%)	Cu (%)	Cu計算値 (%)
実施例3(a)	0.07	4.1	4.3
英国特許925266号	0.58	3.0	4.3
明細書実施例IV			

この結果によれば、技術水準の方法によつて得られたポリクロロブROM銅フタロシアニンはアルミニウムポリクロロブROMフタロシアニンス0%を含有するが、本発明方法によつて得られた顔料は5%以下のアルミニウムポリクロロブROMフタロシアニンを含有する。

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト
代理人 弁理士 小林 正 雄

6. 前記以外の発明者

住所 ドイツ連邦共和国6700ルーデウィツヒスハーフェン29・ルージコンシュトラッセ39
氏名 ヘルマン・ゲーレン

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出 願 国 ドイツ連邦共和国
出 願 日 西暦1974年3月29日
出 願 番 号 P 24 15 249.6

優先権証明書訳文

バスフ・アクチエンゲゼルシャフト(6700ルーデウィツヒスハーフェン所在)は下記の名称の発明について、

ポリクロル-ポリブROM銅フタロシアニンの製法

西暦1974年3月29日にドイツ連邦共和国特許庁に特許出願した。

ここに添付の書類はこの特許出願の出願時におけるものの真正な謄本である。

本出願はドイツ連邦共和国特許庁において暫定的に国際特許分類記号C09B 47-06及C07F 1-08を取得した。

西暦1975年2月21日

ドイツ連邦共和国特許庁長官代理
署名

出願番号 P 24 15 249.6

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和50年特許願第 37026 号(特開昭
50-130816号 昭和50年10月16日
発行公開特許公報 50-1309 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

庁内整理番号

6258 47

日本分類

23 A3

手 続 補 正 書(自発)

昭和53年2月21日

特許庁長官熊谷善二殿

1. 事件の表示 特願昭50-37026号
2. 発明の名称 ポリクロールポリブROM銅フタロシ
アニンの製法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所
氏 名 (908) バスフ・アクチエンゲゼルシャフト
(名 称)
氏 名 弁理士(6404) 小林 正 雄
住 所 東京都港区虎ノ門1丁目16番9号 双葉ビル
〒105 電 話 (591) 0914 番
5. 補正命令の日付
昭和 年 月 日
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象 明細書
8. 補正の内容 別紙訂正書のとおり

訂 正 書(特願昭50-37026号)

明細書中下記の訂正を行う。

1. オ 2 頁下から4行の『加えられる』を『加える』
に改める。
2. オ 3 頁下から7行の『取り入れられる』の後に
下記の字句を加入する。
『(臭素及び銅フタロシアニンが溶解物中に存
在するモル比で反応する)』
3. オ 5 頁終行の『生産性』を『着色力』に改める。
4. オ 7 頁下から6～5行の『110～170℃』
を『100～170℃』に改める。
5. オ 9 頁終行の『有利には』を『好ましくは』に
改める。
6. オ 14 頁の表の下1行及び2行、並びに同頁下
から8行及び下から7行の『分散硬さ』をそれ
ぞれ『分散難易度』に改める。
7. オ 14 頁下から10行の『生産性』を『着色力』

に改める。

8. オ 1 頁5行ないし下から4行(特許請求の範囲
の全文)を別紙のとおり改める。

『特許請求の範囲』

塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの熔融物に、100～170℃において塩素の同時導入下に銅フタロシアニン、塩化アルミニウム及び臭化ナトリウムからの粉末状混合物を加え、続いて塩素の導入によりハロゲン化を終りまで行なうことを特徴とする、銅フタロシアニンを含有する塩化アルミニウム、臭化ナトリウム及び場合により塩化ナトリウムからの熔融物を90～180℃の温度において塩素を用いて処理することによる、ポリクロールポリブロム銅フタロシアニンの製法。』

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄